

03500.017565

PATENT APPLICATION



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

re Application of:

MOTOKAZU KOBAYASHI, ET AL.

Application No.: 10/665,572

Filed: September 22, 2003

For: COMPOSITION FOR FORMING)
PIEZOELECTRIC, METHOD FOR :
PRODUCING PIEZOELECTRIC)
FILM, PIEZOELECTRIC :
ELEMENT AND INK JET)
RECORDING HEAD :

Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: 2853

February 5, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

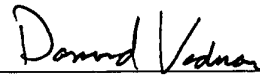
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2002-275602, filed September 20, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants
Damond E. Vadnais
Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200
DEV/vc

DC_MAIN 156183v1

03500.017565/CF0 17565
Appln. No. 10/665,572 US/sei
Filed: September 22, 2003
Applicant: MotoKazu Kobayashi,
et al.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 0 日
Date of Application:

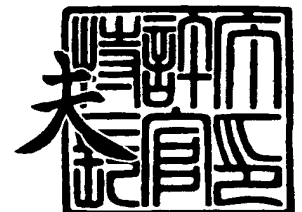
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 5 6 0 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 5 6 0 2]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社
 富士化学株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 4 9 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 4625005

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 3/12

【発明の名称】 圧電体前駆体ゾル、圧電体膜の製造方法、圧電体素子およびインクジェット記録ヘッド

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 小林 本和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 久保田 純

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 襟立 信二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

【氏名】 内田 文生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

【氏名】 清水 千恵美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号 富士化学株式会社内

【氏名】 前田 憲二

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 391003598

【氏名又は名称】 富士化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

● . .

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電体前駆体ゾル、圧電体膜の製造方法、圧電体素子およびインクジェット記録ヘッド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともチタン、ジルコニウムおよび鉛を含む金属化合物から得られる分散質を含む圧電体前駆体ゾルにおいて、該ゾルに含まれるハフニウムの含有量が 3000 ppm 以下であることを特徴とする圧電体前駆体ゾル。

【請求項 2】 前記金属化合物が、有機金属アルコキシド、有機金属錯体、金属有機酸塩および金属水酸化物からなる群から選択された少なくとも一種の金属化合物である請求項 1 記載の圧電体前駆体ゾル。

【請求項 3】 前記ゾルに含まれるハフニウムの含有量が 2000 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の圧電体前駆体ゾル。

【請求項 4】 圧電体膜の形成方法において、

請求項 1～3 の何れかに記載の圧電体前駆体ゾルを基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、

該塗布膜を乾燥する工程と、

該乾燥した塗布膜を焼成して、圧電体膜を形成する工程と、を有することを特徴とする圧電体膜の製造方法。

【請求項 5】 下部電極および上部電極に挟持された圧電体膜を備える圧電体素子において、該圧電体膜が請求項 4 記載の方法により製造されたものであることを特徴とする圧電体素子。

【請求項 6】 インク吐出口と、該インク吐出口に連通する圧力室と、該圧力室の一部を構成する振動板と、該圧力室の外部に設けられた該振動板に振動を付与するための圧電体素子とを有し、該振動板に付与された振動により生じる該圧力室内の体積変化によって該圧力室のインクを該インク吐出口から吐出するインクジェット式記録ヘッドにおいて、

前記圧電体素子が請求項 5 に記載の圧電素子であることを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハフニウム含有量を極めて少なくした高純度の圧電体前駆体ゾル、このゾルを用いた圧電体膜の製造方法、前記圧電体膜を有する圧電体素子およびインクジェット式記録ヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】

チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）に代表される圧電体膜は、インクジェット式記録ヘッドの圧電体素子として利用される。この用途に用いられる強誘電体薄膜を形成し十分な電気機械変換機能（変位を促す圧力）を発現させるためにはどのような成膜法においても最終的な熱処理により膜の結晶化を促す必要がある。また、素子として十分な変位を得るためには $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 程度の厚膜化が必要とされる。

【0003】

通常PZT膜は、スクリーン印刷法、スパッタ法、ゾルゲル法、CVD法、水熱法等で形成することができ、圧電性を有するペロブスカイト構造の結晶を得るために通常 700°C 以上のアニールが行なわれる。膜厚を厚くするためには、成膜する堆積時間を長くしたり、成膜を複数回繰り返したりする。前記の成膜法の内、ゾルゲル法は組成制御性に優れており、塗布と焼成を繰り返すことで容易に薄膜を得ることができる。また、ゾルゲル法により得られた膜は、非常に緻密であるため、変位を促す圧力が分散することなく良い圧電特性を示すことが期待される。

【0004】

ゾルゲル法は、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、その部分加水分解物またはその部分重縮合物を含有するゾルを基板に塗布し、その塗膜を乾燥させた後、空气中で加熱して金属酸化物の膜を形成し、さらにその金属酸化物の結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させることにより強誘電体薄膜を成膜する方法である。原料の加水分解性の金属化合物としては、金属アルコキシド、その部分加水分解物または部分重縮合物といった有機化合物が一般に使用されている。

ゾルゲル法はもっとも安価、簡便に強誘電体薄膜を成膜できる。

【0005】

ゾルゲル法に類似の方法として、有機金属分解法 (MOD法) がある。MOD法は、熱分解性の有機金属化合物、たとえば、金属の β -ジケトン錯体やカルボン酸塩を含有するゾルを基板に塗布し、たとえば空気中あるいは酸素中で加熱して塗膜中の溶媒の蒸発および金属化合物の熱分解を生じさせて金属酸化物の膜を形成し、さらに結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させる方法である。本特許では、ゾルゲル法、MOD法、およびこれらが混合された方法をあわせて「ゾルゲル法」と称する。

【0006】

またゾルゲル法により成膜された圧電体素子を用いたインクジェット式プリンタヘッドが開示されている。例えば、ゾルゲル法を利用し、下部電極上に圧電体材料を含むゾルを複数回に分けて塗布し加熱処理を繰り返すことにより、インクジェット式プリンタヘッドに用いられる圧電体素子の圧電体薄膜を形成する方法が開示されている (例えば、特許文献1、2および3参照)。

【0007】

【特許文献1】

特開平9-92897号公報

【特許文献2】

特開平10-139594号公報

【特許文献3】

特開平10-290035号公報

また、圧電体の薄膜を、代表的には成分金属のアルコキシド等の加水分解性または熱分解性の有機金属化合物や成分金属の水酸化物を含有する原料 (以下、ゾル) を用いて、ゾルゲル法により成膜する方法は、当業者にはよく知られている (例えば、特許文献4参照)。

【0008】

【特許文献4】

特開平60-236404号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ゾルゲル法で圧電体薄膜を形成すると、電気特性、圧電体特性が場所により不均一なものとなることがあり、このような圧電体膜をインクジェット式プリンタヘッドなどに適用した場合障害となるという問題がある。この問題はゾルの原料を精製し高純度化することで解決すると考えられるが、ゾルに含まれるどの不純物成分をどの程度低減すれば解決できるかということは知られていない。

【0010】

そこで本発明者等は、圧電体前駆体ゾルについて種々の分析実験を繰り返しゾルに含まれるハフニウムがその主たる原因成分であることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0011】

本発明は上記の問題点を解決するもので、その目的とするところは、ゾルゲル法による圧電体膜において、不均一部分のきわめて少ない圧電体膜の製造方法、その原料ゾルである圧電体前駆体ゾルを提供するところにある。

【0012】

また、本発明は上記の圧電体膜を含むことを特徴とする圧電体素子及びインクジェット式記録ヘッドの提供を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は前記の課題を解決するため、ゾル液の作製に必要な原料の高純度化を試み、作製したゾル液のハフニウム含有量と不均一部分の関係、詳しくはハフニウム含有量と電気特性、圧電特性を追及したところ、ハフニウム含有量が3000ppm以下、好ましくは2000ppm以下のときに電気特性、圧電特性の場所による均一性が大幅に向上することを見だし、本発明に至った。

【0014】

本発明は、(1) 少なくともチタン、ジルコニウムおよび鉛を含む金属化合物から得られる分散質を含む圧電体前駆体ゾルにおいて、該ゾルに含まれるハフニ

ウムの含有量が3000 ppm以下であることを特徴とする圧電体前駆体ゾルに関するものである。

【0015】

本発明はさらに、(2) 前記金属化合物が、有機金属アルコキシド、有機金属錯体、金属有機酸塩および金属水酸化物からなる群から選択された少なくとも一種の金属化合物である前記(1) 記載の圧電体前駆体ゾルに関するものである。

【0016】

本発明はさらに、(3) 前記ゾルに含まれるハフニウムの含有量が2000 ppm以下であることを特徴とする前記(1) または(2) 記載の圧電体前駆体ゾルに関するものである。

【0017】

本発明はさらに、(4) 圧電体膜の形成方法において、前記(1) ~ (3) の何れかに記載の圧電体前駆体ゾルを基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、該塗布膜を乾燥する工程と、該乾燥した塗布膜を焼成して、圧電体膜を形成する工程と、を有することを特徴とする圧電体膜の製造方法に関するものである。

【0018】

本発明はさらに、(5) 下部電極および上部電極に挟持された圧電体膜を備える圧電体素子において、該圧電体膜が前記(4) 記載の方法により製造されたものであることを特徴とする圧電体素子に関するものである。

【0019】

本発明はさらに、(6) インク吐出口と、該インク吐出口に連通する圧力室と、該圧力室の一部を構成する振動板と、該圧力室の外部に設けられた該振動板に振動を付与するための圧電体素子とを有し、該振動板に付与された振動により生じる該圧力室内の体積変化によって該圧力室のインクを該インク吐出口から吐出するインクジェット式記録ヘッドにおいて、前記圧電体素子が前記(5) に記載の圧電素子であることを特徴とするインクジェット式記録ヘッドに関するものである。

【0020】

【発明の実施の形態】

少なくともチタン、ジルコニウムおよび鉛を含む金属化合物から得られる分散質を含む圧電体前駆体ゾルにおいて、ゾルに含まれるハフニウムの含有量が 3000 ppm 以下である必要がある。

【0021】

圧電体前駆体ゾルに含まれるハフニウム含有量は、例えば、ICP 発光分析、原子吸光分析およびイオンクロマトグラフィー等により測定することができる。本発明において、ハフニウムの含有量は、圧電体前駆体ゾルに含まれるハフニウムの質量に対する全金属元素の質量の比を求めこれをハフニウムの含有量とした。

【0022】

ゾル作製前、作製途中における原料の精製が不十分でハフニウム含有量が 3000 ppm を超えるゾルを用いて圧電体膜の成膜を行うと、アニール時に結晶粒界にハフニウムの析出が顕著となり、電気特性、圧電特性などの場所による低下が見られるようになる。好ましくは、ハフニウム含有量は 2000 ppm 以下であるのが好ましく、1500 ppm 以下であるのがより好ましい。

【0023】

圧電性を有する金属酸化物としては、チタン酸バリウム (BTO)、チタン酸鉛 (PT)、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、ランタンドープチタン酸ジルコン酸鉛 (PLZT)、PZT に第 3 成分としてマグネシウムニオブ酸鉛 (PMN) が加わった固溶体等が挙げられる。また、これらの前駆体ゾルは、微量のドーパ元素を含有することができる。ドーパ元素の例としては、Ca、Sr、Ba、Sn、Th、Y、Sm、Dy、Ce、Bi、Sb、Nb、Ta、W、Mo、Cr、Co、Ni、Fe、Cu、Si、Ge、U、Sc などが挙げられる。その含有量は、次に示す一般式における金属原子の原子分率で 0.05 以下である。

【0024】

これらの元素のドーパには、ドーパさせたい元素を含む化合物を溶剤に溶かして前駆体ゾルに添加あるいは直接添加してもよい。

【0025】

本発明により作製できる圧電体の中でも一般式： $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x}$

$1-y$) O_3 ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$) で示される組成を有する金属酸化物、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) およびランタンドープチタン酸ジルコン酸鉛 (PLZT) は、ペロブスカイト型結晶構造を持つ圧電体であり、その高い誘電率と優れた強誘電特性や光学特性から、これらの化合物の薄膜は、既にキャパシタ膜、光センサ、光回路素子などに使われている他、不揮発性メモリといった新たな応用も期待される。

【0026】

このような圧電体の薄膜を、代表的には成分金属のアルコキシド等の加水分解性または熱分解性の有機金属化合物や成分金属の水酸化物を含有する原料（以下、ゾル）を用いて、ゾルゲル法により成膜する方法は、当業者にはよく知られている。本発明は、このゾルのハフニウム含有量が 3000 ppm 以下、好ましくは 2000 ppm 以下であることに特徴があり、この特徴を除けば、ゾル組成や成膜方法は一般に従来のゾルゲル法等と同様でよい。

【0027】

本発明のゾルの原料は精製によりハフニウムを除去したものを扱い、構成元素としてハフニウムを含む原料は使用しない。

【0028】

原料として好ましい金属化合物は、加水分解性または熱分解性の有機金属化合物である。例えば、金属水酸化物、有機金属アルコキシド、金属有機酸塩、 β -ジケトン錯体などの金属錯体が代表例であるが、金属錯体については、アミン錯体をはじめとして、各種の他の錯体も利用できる。 β -ジケトンとしては、アセチルアセトン（＝2, 4-ペンタンジオン）、ヘプタフルオロブタノイルピバロイルメタン、ジピバロイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどが挙げられる。

【0029】

原料として好適な有機金属化合物の具体例を示すと、鉛化合物およびランタン化合物としては酢酸塩（酢酸鉛、酢酸ランタン）などの有機酸塩ならびにジイソプロポキシ鉛などのアルコキシドが挙げられる。チタン化合物としては、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テ

トラ i ーブトキシチタン、テトラ t ーブトキシチタン、ジメトキシジイソプロポキシチタンなどの有機金属アルコキシドが好ましいが、有機酸塩または有機金属錯体も使用できる。ジルコニウム化合物は上記チタン化合物と同様である。他の金属化合物も上記に類するが上記に限定されるものではない。また、上記金属化合物は組み合わせて用いても良い。

【0030】

なお、原料の有機金属化合物は、上述したような1種類の金属を含有する化合物の他に、2種以上の成分金属を含有する複合化した有機金属化合物であってもよい。かかる複合有機金属化合物の例としては、 $PbO_2 [Ti (OC_3H_7)_3]_2$ 、 $PbO_2 [Zr (OC_4H_9)_3]_2$ などが挙げられる。

【0031】

各成分金属の原料として使用する有機金属化合物は蒸留や再結晶操作によりハフニウムを取り除いた後、適当な有機溶剤と一緒に分散して、圧電体材料である複合金属酸化物（2以上の金属を含有する酸化物）の前駆体（分散質と表わすことがある）を含有するゾルを調製する。

【0032】

ハフニウムは、主に、金属原料のジルコニアの不純物として含まれる。

【0033】

本発明においては、特に、ジルコニアは、テトラエトキシジルコニア、テトライソプロポキシジルコニア、テトラ n ーブトキシジルコニア、テトラ i ーブトキシジルコニア、テトラ t ーブトキシジルコニア、ジメトキシジイソプロポキシジルコニアなどのジルコニウムアルコキシドなどの化合物を原料としている。

【0034】

これらの化合物からハフニウムを取り除く方法としては、蒸留、再結晶、昇華、溶剤抽出などを挙げることができる。また、これらのアルコキシド化合物を合成する際に使用する原料について、上記の方法によりハフニウムをあらかじめ取り除いておくことも有効である。

【0035】

また、溶剤は分散性、塗布性を考慮して、公知の各種溶剤から適宜選択される

【0036】

溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン系などのアミド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤が挙げられる。これらの中で好ましくはアルコール系溶剤である。本発明におけるゾルゲル法において用いられる溶剤の量は、金属化合物に対して通常10倍モルから200倍モルであり、好ましくは20倍モルから100倍モルである。10倍モルから200倍モルとすることによりゲル化が容易に起こると共に、加水分解時の発熱も適度になる。

【0037】

ゾル中に含有させる各有機金属化合物の割合は、成膜しようとする圧電体膜中における組成比とほぼ同じでよい。但し、一般に鉛化合物は揮発性が高く、金属酸化物に変化させるための加熱中または結晶化のための焼成中に蒸発による鉛の欠損が起こることがある。そのため、この欠損を見越して、鉛をやや過剰（例、2～20質量%過剰）に存在させてもよい。鉛の欠損の程度は、鉛化合物の種類や成膜条件によって異なり、実験により求めることができる。

【0038】

金属化合物を有機溶剤中に分散させたゾルは、ハフニウム含有量が3000 ppm以下、好ましくは2000 ppm以下であれば、そのまま本発明の圧電体前駆体ゾルとしてゾルゲル法による成膜に使用してよい。或いは、造膜を促進させるため、このゾルに水および／または熱を加えて、加水分解性の有機金属化合物（例、有機金属アルコキシド）を部分加水分解ないし部分重縮合させてから本発明の圧電体前駆体ゾルとし、成膜に使用してもよい。即ち、この場合には、原料ゾルは、少なくとも一部の有機金属化合物については、その部分加水分解物および／または部分重縮合物を含有することになる。

【0039】

部分加水分解のための加熱は、温度や時間を制御して、完全に加水分解が進行しないようにする。部分加水分解すると、原料ゾルに安定性が付与され、ゲル化しにくくなる上、均一な成膜が可能となる。加熱条件は、温度が80～200℃、時間は0.5～50時間程度が適当である。加水分解中に、加水分解物が—M—O—結合（M＝金属）により部分的に重縮合することがある。このような重縮合が部分的であれば許容される。

【0040】

ゾルは少量の安定剤を含有していてもよい。安定剤の添加により、原料ゾルの加水分解速度、重縮合速度等が抑えられ、その保存安定性が改善される。

【0041】

安定剤として有用な化合物を挙げると、 β -ジケトン類（例、アセチルアセトン、ジピバロイルメタン、ベンゾイルアセトン等）、ケトン酸類（例、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸等）、これらのケトン酸のメチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエステル類、オキシ酸類（例、乳酸、グリコール酸、 α -オキシ酪酸、サリチル酸等）、これらのオキシ酸の低級アルキルエステル類、オキシケトン類（例、ジアセトンアルコール、アセトイン等）、 α -アミノ酸類（例、グリシン、アラニン等）、アルカノールアミン類（例、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン等）が例示される。

【0042】

ゾル溶液の濃度は特に制限されず、利用する塗布法や部分加水分解の有無によっても異なるが、一般に金属酸化物換算として0.1～20質量%の範囲が好ましい。

【0043】

その他、本発明の圧電体前駆体ゾルには、必要によりさらに、重合促進剤、分散促進剤、酸化防止剤、UV吸収剤、染料、顔料などの公知の各種添加剤を精製後に適宜配合することができる。

【0044】

また、本発明の圧電体前駆体ゾルには、塗布時の膜厚を厚くする目的でバインダー効果を有する化合物を配合しても良い。バインダー化合物はその構成にハフ

ニウムを含まないものを選択する。バインダー化合物は、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリビニルアルコールなどを挙げることができる。

【0045】

本発明の圧電体前駆体ゾルを用いることで通常ゾルゲル法による膜と比較して、場所による電気特性、圧電特性の高い圧電体膜、例えばチタン酸バリウム（BTO）、チタン酸鉛膜（PT）やチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）膜等を成膜することができる。これらの膜は、優れた強誘電特性および優れた電気機械変換機能を示すことが期待される。

【0046】

以後、本発明のゾルを用いた圧電体膜の成膜法について詳細に説明する。

【0047】

形成する圧電体膜の基板としては、所望の用途に応じて、金属、ガラス、セラミックス等から適宜選択でき、シリコンウェハー等の基板であってもよい。基板はあらかじめ適当な表面処理が成されていても良い。例えば、シランカップリング剤や適当な下地剤等により表面処理が成されていても良い。また、基板表面にチタン、白金、パラジウム、イリジウム等やこれらの合金からなる金属層が電極として設けられていても構わない。

【0048】

塗布方法は、特に限定されるものではなく、慣用のコーティング方法、例えば、スピンコーティング法、キャスト法、スプレー塗布法、ドクターブレード法、ダイコーティング法、ディッピング法、印刷法等により行われる。これらの方法のうち、好ましい方法は、スピンコーティング法、キャスト法、スプレー塗布法、ドクターブレード法、ダイコーティング法である。

【0049】

塗布後、乾燥して溶剤を除去することにより圧電体前駆体膜を形成することができる。このときの温度は用いる溶剤によって異なるが、概ね100℃～300℃が好ましい。

【0050】

厚い膜を必要とするときは塗布と乾燥を繰り返す。

【 0 0 5 1 】

必要なだけ塗布と乾燥を繰り返して得た前駆体膜を加熱して焼成工程を行う。

【 0 0 5 2 】

焼成は金属酸化物前駆体ゾルの種類や膜の用途等により条件が変わる。チタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）、ランタンドープチタン酸ジルコン酸鉛（P L Z T）といった強誘電体膜の場合、4 0 0 ～ 1 4 0 0 ℃程度、好ましくは5 5 0 ～ 8 0 0 ℃程度の温度で行うことができる。また焼成は、不活性ガス雰囲気、または酸素含有雰囲気（空気など）、水蒸気雰囲気等、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧、加圧又は減圧下で行うことができる。

【 0 0 5 3 】

本発明によるペロブスカイト型圧電体膜の用途としては、電極で挟持することによる圧電体素子が挙げられる。本発明のゾル及び膜の形成方法による圧電体膜はリーク電流が少ないため、適当な電圧を印加すると圧電効果により変形する。また、成膜法としてゾルゲル法を選択することにより、この圧電体素子の大きさや形状を微細に制御することは容易である。よって、本発明から、容易なプロセスで、緻密性、電氣的及び機械的特性に優れた、例えば、解像度 8 0 μ m、アスペクト比 > 3 のファインパターンの圧電体素子が形成できる。

【 0 0 5 4 】

以下、この応用の好適な実施形態について図 1 を参照しながら説明する。

【 0 0 5 5 】

図 1 は、本発明における圧電体素子の一実施形態の構成を示す図である。同図において、1 は基板である。基板は所望の用途に応じて、金属、ガラス、セラミックス等から適宜選択でき、シリコンウェハー等の基板であってもよい。基板はあらかじめ適当な表面処理が成されていても良い。例えばシランカップリング剤や適当な下地剤等により表面処理が成されていても良い。圧電体素子は、下部電極 2 の表面に圧電体膜 3 を形成し、その表面に上部電極 4 を形成した、圧電体膜 3 が下部電極 2 と上部電極 4 に挟持された構造を有する。

【 0 0 5 6 】

下部電極 2 および上部電極 4 の材料は特に限定されず、圧電体素子に通常用いられているものであればよく、例えば白金や金などが使用される。また、下部電極 2 と上部電極 4 に同じ材料を使用しても良いし、異なる材料を使用しても良い。これらの電極の厚みは特に限定されないが、たとえば $0.01\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $0.02\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0057】

前記の圧電体素子の応用としてはインクジェット式記録ヘッドが挙げられる。

【0058】

以下、この応用の好適な実施形態について図 2 を参照しながら説明する。

【0059】

図 2 は、本発明による圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。記録ヘッドの構成は従来と同様であり、ヘッド基台 5 と振動板 7 および圧電体素子 8 と電源 12 からなるアクチュエータとから構成されている。圧電体素子 8 は、下部電極 9 の表面に圧電体膜 10 を形成し、その表面に上部電極 11 を形成した、圧電体膜 10 が下部電極 9 と上部電極 11 に挟持された構造を有する。

【0060】

ヘッド基台 5 には、インクを吐出する多数のインクノズル（図示せず）、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路（図示せず）、およびそれぞれのインク経路に個別に連通する多数の圧力室としてのインク室 6 が形成されており、ヘッド基台 5 の上面全体を覆うように振動板 7 が取り付けられ、この振動板 7 によってヘッド基台 5 の全てのインク室 6 の上面開口が閉塞されている。振動板 7 上には、それぞれのインク室 6 と個別に対応した位置に、振動板 7 に振動駆動力を与えるための圧電体素子 8 が形成されている。そして、アクチュエータの電源 12 により、所望の選択された圧電体素子 8 に電圧を印加することにより、圧電体素子 8 を変形させて、その部分の振動板 7 を振動させる。これにより、振動板 7 の振動に対応した部分のインク室 6 の容積が変化して、インク経路を通してインクノズルからインクが押し出されて印刷が行われることになる。

【0061】

圧電体膜 10 は、化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.9$ 、好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.9$) で表される PZT で形成され、またはその PZT を主成分として形成されている。圧電体膜 10 の厚みは、 $0.2 \mu m \sim 25 \mu m$ が好ましく、 $0.5 \mu m \sim 10 \mu m$ がより好ましい。圧電体膜 10 の厚みを $0.2 \mu m \sim 25 \mu m$ とすることにより、十分な駆動力を得ることができ、さほど大きくない電圧で圧電体素子 8 を充分変位させることができる。

【0062】

また、圧電体膜 10 は本発明のゾルを用い本発明の強誘電体膜成膜方法により形成されたものである。

【0063】

以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

【実施例】

〔実施例 1〕

以下の試薬のジルコニウムノルマルプロポキシド（キシダ化学（株）製）は、蒸留を 2 回その後再結晶を 1 回行うことにより、ハフニウム成分を十分に除去してから、調製に用いた。

【0065】

酢酸鉛 3 水和物 35.0 g を 2-メトキシエタノールに溶解し、溶剤との共沸蒸留により水を除去した後、テトライソプロポキシチタン 12.6 g とジルコニウムノルマルプロポキシド 15.7 g を加え、還流し、さらにアセチルアセトン（安定化剤）30.0 g を加えて十分に攪拌した。その後、水 6.0 g を加え、最後に 2-メトキシエタノールで全体を 300 g とし、酸化物換算で 10 質量% 濃度のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）前駆体ゾルとした。これを A ゾルとする。このゾルの Ti/Zr の原子比は 52/48 であった。

【0066】

ゾル中のハフニウム含有量は、ICP 発光分光分析したところ 520 ppm であった。

【0 0 6 7】

[実施例 2]

以下の試薬のジルコニウムノルマルプロポキシド（和光純薬工業（株）製）は、蒸留を 3 回行うことにより、ハフニウム成分を十分に除去してから、調製に用いた。

【0 0 6 8】

プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 5 0 g に酢酸鉛 3 水和物 2 3 . 3 g を溶解し、溶剤との共沸蒸留により水を除去した後、ジルコニウムノルマルプロポキシド 1 0 . 4 g、テトライソプロポキシチタン 8 . 4 g を加え、還流し、さらにアセチルアセトン（安定化剤）3 0 . 0 g を加えて十分に攪拌した。その後、水 6 . 0 g を加え、最後に 2 - メトキシエタノールで全体を 3 0 0 g とした。

【0 0 6 9】

ゾルのハフニウム含有量は、I C P 発光分光分析したところ 8 6 0 p p m であった。

【0 0 7 0】

[実施例 3]

以下の試薬のジルコニウムテトラノルマルブトキシド（キシダ化学（株）製）は蒸留を 1 回行うことにより、ハフニウム成分を除去してから、調製に用いた。

【0 0 7 1】

1 - メトキシ - 2 - プロパノール 9 0 0 g 中でジルコニアテトラノルマルブトキシド 9 9 . 8 g、チタン n - ブトキシド 8 1 . 7 g を反応し、その後、酢酸鉛三水和物 2 2 7 . 6 g および酢酸ランタン水和物 3 . 4 3 g を混合し脱水しておいたものを加えて更に加熱し、原料金属化合物を互いに複合化させた。次に、水 4 0 g、酢酸 8 0 g、エタノール 1 0 0 g、2 - エチルヘキサン酸 7 0 g ポリビニルピロリドン K-30（和光純薬工業（株）製；商品名）を 1 0 g 添加し、加水分解反応を行った。その後、沸点 1 0 0 ℃以下の溶剤をロータリーエバポレーターで完全に取り除き、1 - メトキシ - 2 - プロパノールを添加して上記組成式に換算した金属酸化物濃度が 2 0 質量%になるように調製した。

ゾルのハフニウム含有量は、I C P 発光分光分析したところ 2 6 5 0 p p m であった。

【 0 0 7 2 】

[実施例 4]

実施例 3 においてジルコニウムテトラノルマルブトキシド（和光純薬工業（株）製）は蒸留を 1 回その後再結晶を 1 回行うことによりハフニウム成分を除去してから、調製に用いた。

ゾルのハフニウム含有量は 1 0 5 0 p p m であった。

【 0 0 7 3 】

[比較例 1]

ジルコニウムノルマルプロポキシド（キシダ化学（株）製）をそのまま用いて実施例 1 と同様にしてゾルを調製した。

【 0 0 7 4 】

ゾルのハフニウム含有量は、I C P 発光分光分析したところ 3 2 0 0 p p m であった。

【 0 0 7 5 】

[比較例 2]

ジルコニウムノルマルプロポキシド（和光純薬工業（株）製）をそのまま用いて、実施例 2 と同様にしてゾルを調製した。

【 0 0 7 6 】

ゾルのハフニウム含有量は、I C P 発光分光分析したところ 5 0 0 0 p p m であった。

【 0 0 7 7 】

[比較例 3]

ジルコニウムテトラノルマルブトキシド（キシダ化学（株）製）をそのまま用いて、実施例 3 と同様にしてゾルを調製した。

【 0 0 7 8 】

ゾルのハフニウム含有量は、I C P 発光分光分析したところ 8 3 0 0 p p m であった。

【0079】

上記実施例1～4および比較例1～4のゾルのハフニウム含有量を表1にまとめて示した。

【0080】

【表1】

	ハフニウム含有量 (ppm)
実施例1	520
実施例2	860
実施例3	2650
実施例4	1050
比較例1	3200
比較例2	5000
比較例3	8300

【0081】

[実施例5～8、比較例4～6] (圧電体膜の作製例)

(製膜方法)

2cm角のシリコンウエハーにチタンおよび白金をスパッタにより $0.2\mu\text{m}$ の厚みに成膜したものを用意し基板とした。この基板の白金の上に実施例、比較例で作成したゾルを用い以下の通り成膜した。

【0082】

即ち、スピncerコーターを用いて上記のいずれかのゾルを3000rpmで上記基板に塗布し、400℃で5分間乾燥し溶剤を除去し前駆体膜を形成した。この塗布、乾燥の操作を3回繰り返すごとに650℃で15分仮焼成を行った。30層の塗工、乾燥、仮焼成を行ってから最後に基板全体を700℃で1時間熱処理して結晶化させることにより各種圧電体の30回塗布膜を得た。

【0083】

これらの圧電体膜についてX線回折測定を行ったところ、いずれの膜も強誘電相であるペロブスカイト型結晶の単一相からなることが示唆された。

【0084】

(圧電体膜の評価方法)

このように作成した圧電体膜の上部に直径 $500\ \mu\text{m}$ の白金をスパッタ法により 30 個成膜した。この白金膜と圧電体膜の下部にある白金膜とを電極とし、残留分極測定を行った。外部電場の大きさを正負に変化させることにより自発分極が反転するという強誘電体に特有の履歴曲線が観測された。30 個すべての点を最大印加電圧 $20\ \text{V}$ で測定し、その時の残留分極値 P_r の平均値および標準偏差を求めその結果を表 2 に示した。

【0085】

表 2 の結果から、実施例の圧電体膜は、比較例の圧電体膜にくらべ残留分極率値 P_r の値が大きくなる傾向にあり、一方、残留分極率値の標準偏差は小さく、実施例の圧電体膜の場所によるバラツキは比較例の圧電体膜よりも小さいことがわかる。

【0086】

このようなヒステリシス特性は記憶ユニットとして活用可能で、上記記載のような圧電体素子を複数併設し個別に電圧を印加できるようにすればメモリを構成することも可能である。

【0087】

【表 2】

	ゲル	ハフニウム 含有量 (ppm)	P_r の平均値 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r の標準偏差
実施例 5	実施例 1	520	24.0	0.53
実施例 6	実施例 2	860	26.2	0.67
実施例 7	実施例 3	2650	22.3	0.99
実施例 8	実施例 4	1050	24.8	0.82
比較例 4	比較例 1	3200	22.0	1.34
比較例 5	比較例 2	5000	21.5	1.82
比較例 6	比較例 3	8300	22.6	2.31

【0088】

[実施例 9～12、比較例 7～9] (圧電体素子の作製例)

図 3 および図 4 に示すような構成のインクジェット式記録ヘッド用の圧電体素子を作製するために、裏面の一部がくり抜かれたジルコニア基板表面に、下部電極として白金電極を厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ になるよう蒸着した。振動部の厚さは $10\ \mu$

mである。この上部にスピコートターを用いて上記の実施例1～4および比較例1～3の何れかのゾルを3000rpmで塗布し、150℃で10分間加熱して溶剤を除去し前駆体膜を形成した。この塗布、乾燥の操作を36回繰り返した。最後に基板全体を700℃で1時間熱処理して結晶化させることによりPZTの36回塗布膜を得た。この圧電体膜の厚みは約2 μ mであった。最後に圧電体膜上に上部電極として白金をスパッタ法により成膜して、本発明の圧電体素子を作製した。この圧電体素子を実施例1～4、比較例1～3のゾル液で各30個作成した。

【0089】

実施例1のゾルを用いて得られた圧電体素子について、20Vの電圧印加時における素子の振動幅をレーザ・ドップラー計で測定したところ、1～10kHzの周波数範囲において数 μ mの振動が確認された。この変位はインクジェット式記録ヘッドとしてインク吐出を行うのに十分な変位量である。印加電圧を小さくすると変位も小さくなり、吐出量の制御が可能であることもわかった。

【0090】

さらに、実施例2～4、比較例1～3のゾル液で作製した圧電体素子について上部電極と下部電極間に10Vで10kHzを印加し、変位量を測定した。測定された変位量の平均値および標準偏差の結果を表3に示す。

【0091】

表3の結果から、実施例の圧電体素子は、比較例の圧電体素子にくらべ変位量の標準偏差が小さく、実施例の圧電体素子のバラツキは比較例の圧電体素子よりも小さいことがわかる。

【0092】

【表 3】

	ゲル	ハフニウム 含有量 (ppm)	変位量平均値 (μ m)	変位量の標準偏差
実施例 9	実施例 1	520	1.2	0.57
実施例 10	実施例 2	860	1.4	0.78
実施例 11	実施例 3	2650	1.1	0.95
実施例 12	実施例 4	1050	1.5	0.86
比較例 7	比較例 1	3200	1.4	1.46
比較例 8	比較例 2	5000	1.1	1.92
比較例 9	比較例 3	8300	0.9	2.42

【0093】

【実施例 13】（インクジェット式記録ヘッドの作成例）

上記実施例 9 で得られた圧電体素子に図 5 および 6 で示すようなノズルを取り付けさらにインクを導入するための導入管を設けインクジェット式記録ヘッドを作製した。このインクジェット式記録ヘッドを用いて吐出実験を行った。

【0094】

上記作製したインクジェット式記録ヘッドに導入管よりインクジェット用インクを導入しインク室を満たした。次に上部電極と下部電極間に 1 ～ 20 kHz、10 V の交流電圧を印加してインクの吐出の様子を顕微鏡で観察した。その結果インクジェット式記録ヘッドは各周波数に追随しインク滴を吐出できた。また、同様にして、複数個のインクノズルを設けたインクジェット式記録ヘッドを作製したところ、同様にインクの吐出が確認された。これにより、本発明の圧電体素子がインクジェット式記録ヘッドとして有用であることがわかった。

【0095】

以上実施例を挙げて述べてきたが、本発明は圧電体膜を構成する金属酸化物の組成比や原料の種類になんら限定されるものではない。ゾルゲル法以外の成膜法も種々可能である。

【0096】

【発明の効果】

本発明によれば、ハフニウムの含有量が 3000 ppm 以下好ましくは 2000 ppm 以下である圧電体前駆体ゾルが提供される。さらに本発明によれば、こ

の圧電体前駆体ゾルを用いて電気特性、圧電特性の場所による不均一性の少ない圧電体膜が簡便に得られる。この圧電体膜から優れた圧電性を有する P Z T 圧電素子を作製することも可能で、この素子は、例えばインクジェット記録装置のピエゾヘッド等種々の用途に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の圧電体素子の実施形態の 1 例を示し、基板上で下部電極と上部電極に挟持された圧電体素子の一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。

【図 2】

この発明の実施形態の 1 例を示し、圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。

【図 3】

この発明の実施例 5 で用いた基板の形態の 1 例を示し、一部がくりぬかれ薄くなっているため圧電体膜の振動の様子が観測できるよう設計されたジルコニア基板を拡大して模式的に示した斜視図である。

【図 4】

この発明の実施例 5 で用いた基板の形態の 1 例を示し、一部がくりぬかれ薄くなっているため圧電体膜の振動の様子が観測できるよう設計されたジルコニア基板を拡大して模式的に示した縦断面図である。

【図 5】

この発明の実施例 5 で作製したインクジェット式記録ヘッドの形態の 1 例を示し、実施例 7 で得た圧電体素子の下部にノズルがあり、かつインク導入管を備えているため吐出実験を行うことが可能となるインクジェット式記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。

【図 6】

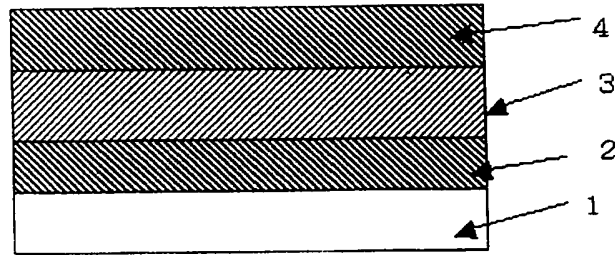
この発明の実施例 5 で作製したインクジェット式記録ヘッドの形態の 1 例を示し、実施例 5 で得た圧電体素子の下部にノズルがあり、かつインク導入管を備えているため吐出実験を行うことが可能となるインクジェット式記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した斜視図である。

【符号の説明】

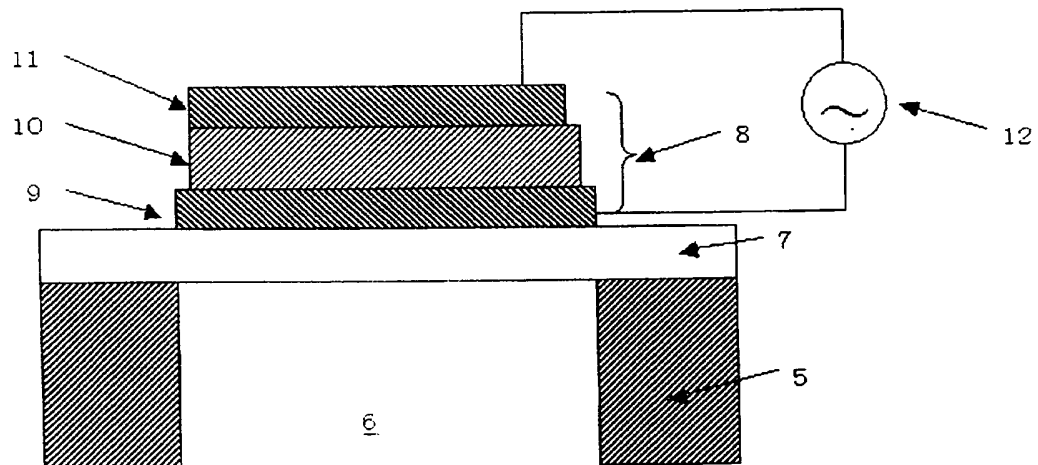
- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 圧電体薄膜
- 4 上部電極
- 5 ヘッド基台
- 6 インク室
- 7 振動板
- 8 圧電体素子
- 9 下部電極
- 1 0 圧電体薄膜
- 1 1 上部電極
- 1 2 電源
- 1 3 ノズル
- 1 4 インク導入管

【書類名】 図面

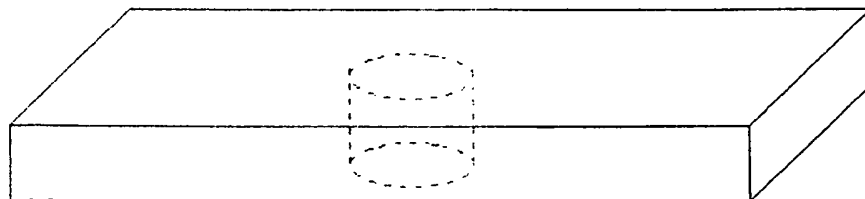
【図 1】



【図 2】



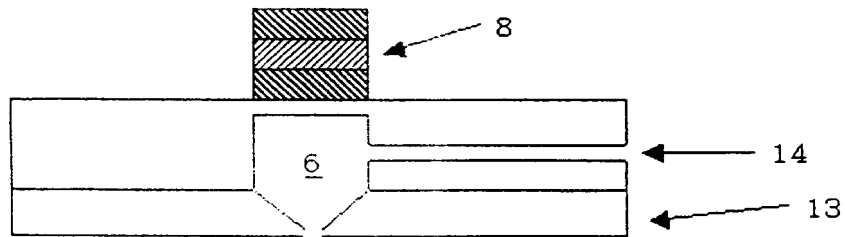
【図 3】



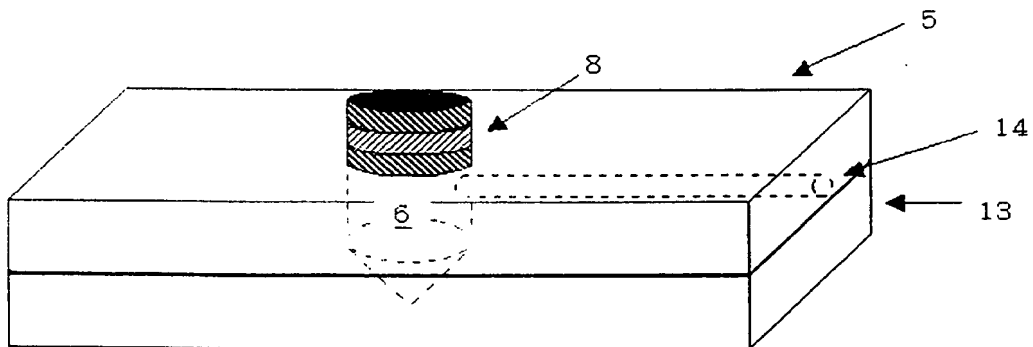
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゼルゲル法による圧電体膜において、不均一部分のきわめて少ない圧電体膜の製造方法、その原料ゾルである圧電体前駆体ゾルを提供する。また、本発明の圧電体膜を含む圧電体素子およびインクジェット式記録ヘッドを提供する。

【解決手段】 少なくともチタン、ジルコニウムおよび鉛を含む金属化合物から得られる分散質を含む圧電体前駆体ゾルにおいて、金属化合物を原料として製造したゾルに含まれるハフニウムの含有量を3000ppm以下とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 5 6 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社

特願 2002-275602

出願人履歴情報

識別番号

[391003598]

1. 変更年月日

1990年12月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号

氏 名

富士化学株式会社